

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>C08J 3/12, C08L 63/00, C09D 167/00</b>		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 00/05292</b>  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 3. Februar 2000 (03.02.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/04861  (22) Internationales Anmeldedatum: 10. Juli 1999 (10.07.99)		(81) Bestimmungsstaaten: BR, CN, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(30) Prioritätsdaten: 1543/98 21. Juli 1998 (21.07.98) CH		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC. [CH/CH]; Klybeckstrasse 141, CH-4057 Basel (CH).  (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BAUER, Michael [DE/DE]; Burgblick 3, D-79299 Wittnau (DE). RICKERT, Christoph [CH/CH]; Hauptstrasse 130, CH-4153 Reinach (CH).  (74) Gemeinsamer Vertreter: CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.; Patentabteilung, Klybeckstrasse 141, CH-4057 Basel (CH).			
(54) Title: FLOWABLE GRANULATES			
(54) Bezeichnung: RIESELFÄHIGE GRANULATE			
(57) Abstract			
A method for producing a flowable granulate by means of spray granulation, characterized in that a formulation in a liquid form is used as a starting material, whereby said formulation contains (a) a material or mixture of materials available as a waxy or cohesive solid at ambient temperature and (b) up to 20 wt. %, in relation to the amount of constituent (a), of a substance that is insoluble in constituent (a) and provided with a specific surface of >3 m <sup>2</sup> /g. Storage stable granulates that are low in dust and provided with a narrow particle size distribution can be obtained using said method.			
(57) Zusammenfassung			
Ein Verfahren zur Herstellung eines rieselfähigen Granulats mittels Sprühgranulation, dadurch gekennzeichnet, daß als Ausgangsstoff eine Formulierung in flüssiger Form enthaltend a) einen Stoff oder ein Stoffgemisch, welches bei Raumtemperatur als wachsartiger oder kohäsiver Feststoff vorliegt, und b) bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf die Menge der Komponente a), einer in der Komponente a) unlöslichen Substanz mit einer spezifischen Oberfläche > 3 m <sup>2</sup> /g verwendet wird, liefert lagerstabile, staubarme Granulate mit enger Partikelgrößenverteilung.			

### ***LEDIGLICH ZUR INFORMATION***

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Maurenien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Rieselfähige Granulate

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines rieselfähigen Granulats sowie ein spezifisches Granulat hergestellt aus Epoxidharzen und darin unlöslichen Substanzen mit hoher spezifischer Oberfläche.

Polyglycidylverbindungen werden heute vielfach als reaktiver Bestandteil härtbarer Zusammensetzungen eingesetzt, beispielsweise als Härter oder Vernetzungsmittel in Pulverlackzusammensetzungen auf Basis von Polyester. Viele Polyglycidylverbindungen sind bei Raumtemperatur oder leicht erhöhter Temperatur flüssig oder halbfest und damit für Pulverlackanwendungen nur bedingt geeignet.

Im US-Patent 5,525,685 werden feste Zusammensetzungen aus flüssigen oder halbfesten Epoxidharzen und festen kolloidalen Kondensationspolymeren aus Harnstoff oder Melamin und Formaldehyd beschrieben, die als Härter für Pulverlacke geeignet sind. Die Verfestigung von flüssigen Epoxidharzen erfordert jedoch relativ hohe Mengen des inerten Kondensationspolymeren, was zu einem relativ niedrigen Epoxidgehalt des Pulverlackhärters führt.

Das US-Patent 5,294,683 beschreibt die Herstellung von festen Lösungen durch Schmelzen und anschließendes Abkühlen einer Mischung aus mindestens einer bei Raumtemperatur festen Polyglycidylverbindung und mindestens 5 Gew.-% einer bei Raumtemperatur flüssigen Polyglycidylverbindung. Die so erhaltenen festen Produkte sind im wesentlichen frei von inerten Komponenten und weisen einen hohen Epoxidgehalt auf. Die festen Produkte werden bei diesem Verfahren in Form von Scherben (Flakes) gewonnen, die bei längerer Lagerung zum Zusammenbacken neigen. Vor der Verarbeitung in Pulverlacken werden diese Flakes nach verschiedenen Verfahren (z.B. durch Kryo-Vermahlung) zu Pulvern vermahlen, wobei jedoch ein stark staubhaltiges Material mit breiter Partikelgrößenverteilung erhalten wird.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Verfahren zur Herstellung von freifließenden, lagerstabilen und staubarmen Granulaten mit definierter Partikelgröße und enger Korngrößenverteilung zu entwickeln.

Granulate mit enger Korngrößenverteilung können in der Regel aus flüssigen Produkten, wie Lösungen oder Schmelzen, nach dem beispielsweise im US-Patent 3,879,855 beschriebenen Verfahren der kontinuierlichen Sprühgranulation hergestellt werden. Problematisch ist dieses Verfahren jedoch bei der Verfestigung von Epoxidharzen. So wird bei der Sprühgranulation von den im US-Patent 5,294,683 beschriebenen festen Lösungen ein agglomerierendes, schlecht fließendes, klumpiges Material erhalten.

Es wurde nun gefunden, daß sich wachsartige, halbfeste oder kohäsive (klebrige) Materialien durch Zusatz einer geringen Menge einer in diesem Material unlöslichen Substanz mit großer Oberfläche problemlos mittels Sprühgranulation zu freifließenden, staubarmen Granulaten mit enger Korngrößenverteilung verfestigen lassen.

Das Problem der Verfestigung von wachsartigen oder klebrigen Stoffen oder Stoffgemischen stellt sich insbesondere bei bestimmten Applikationen von polymeren oder polymerisierbaren Substanzen. Die Verwendung in Pulverlacken zum Beispiel setzt eine hohe Dispergierbarkeit voraus; außerdem sollte die Substanz als lagerstabilier, fließfähiger Feststoff mit einem möglichst geringen Feinstaubanteil vorliegen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung eines rieselfähigen Granulats mittels Sprühgranulation, dadurch gekennzeichnet, daß als Ausgangsstoff eine Formulierung in flüssiger Form enthaltend

- (a) einen Stoff oder ein Stoffgemisch, welches bei Raumtemperatur als wachsartiger oder kohäsiver Feststoff vorliegt, und
- (b) bis zu 20 Gew-%, bezogen auf die Menge der Komponente (a), einer in der Komponente (a) unlöslichen Substanz mit einer spezifischen Oberfläche  $> 3 \text{ m}^2/\text{g}$  verwendet wird.

Das Verfahren der Sprühgranulation ist dem Fachmann aus zahlreichen Publikationen bekannt, z.B. aus dem US-Patent 3,879,855, den Europäischen Patentanmeldungen EP-A-0 087 039, EP-A-0 163 836, EP-A-0 332 929, EP-A-0 600 211, EP-A-0 787 682 oder den DE-Offenlegungsschriften DE-A-29 41 637 und DE-A-43 04 809.

Vorzugsweise wird die Sprühgranulation als Wirbelschichtverfahren durchgeführt.

Grundsätzlich kann die Sprühgranulation zur Verfestigung von flüssigen oder halbfesten Epoxidharzen auch im Batch-Verfahren durchgeführt werden.

Vorzugsweise wird das Verfahren jedoch kontinuierlich durchgeführt, weil sich im kontinuierlichen Prozeß problemlos die gewünschte enge Partikelgrößenverteilung einstellen lässt.

Besonders bevorzugt ist die Durchführung der Sprühgranulation als kontinuierliches Verfahren mit sichtendem Austrag.

Durch Variation der Prozeßparameter (Verweilzeit, Zulufttemperatur, Produkttemperatur, Sprühdruck, Sprührate, Sichterluftmenge) können Granulate mit mittleren Partikeldurchmessern  $d_{50}$  von 0,1-10,0 mm hergestellt werden.

Bevorzugt sind Granulate mit mittleren Partikeldurchmessern  $d_{50}$  von 0,3-5,0 mm, insbesondere von 0,5-2,0 mm.

Die Ausgangsprodukte für das erfindungsgemäße Verfahren liegen in flüssiger Form vor, d.h. es kann sich um Lösungen, Suspensionen, Emulsionen oder Schmelzen handeln. Die zu versprühenden flüssigen Produkte werden nach üblichen Methoden durch Vermischen der Bestandteile und gegebenenfalls durch anschließendes Erwärmen der resultierenden Mischungen hergestellt.

Das zu granulierende flüssige Produkt wird bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens durch geeignete Sprühdüsen in das Wirbelbett eingebracht. Hierbei können Einstoffdüsen, Zweistoffdüsen oder Mehrstoffdüsen eingesetzt werden.

Vorteilhaft ist dabei die Verwendung von Zweistoffdüsen, Dreistoffdüsen oder höheren Mehrstoffdüsen.

Besonders bevorzugt sind Zweistoffdüsen.

Eine bevorzugte Ausführungsform ist das erfindungsgemäße Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die flüssige Formulierung eine Suspension der Komponente (b) in einer Schmelze oder Lösung der Komponente (a) ist.

Die in der Komponente (a) unlösliche Substanz (b) kann als Feststoff oder als Suspension in einem Lösungsmittel, zum Beispiel in Wasser, vorliegen.

Bei Verwendung von Zweistoffdüsen kann die zu granulierende flüssige Formulierung unmittelbar vor dem Einsprühen in einer Vormischzone gemischt werden.

Es ist auch möglich, die Schmelze oder Lösung der Komponente (a) und die Suspension der Komponente (b) getrennt einer Dreistoffdüse zuzuführen. Die beiden Komponenten vermischen sich dabei erst beim Versprühen.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist daher ein Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, daß der Produkteintrag über Zweistoffdüsen mit Vormischzone oder über Dreistoffdüsen erfolgt und daß die flüssige Formulierung unmittelbar vor dem Einsprühen durch Mischung einer Schmelze des Epoxidharzes (a) und einer Suspension der Komponente (b) in einem inerten Lösungsmittel hergestellt wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren findet vor allem bei der Verfestigung von halbfesten bzw. wachsartigen oder klebrigen synthetischen Polymeren oder den entsprechenden monomeren bzw. Oligomeren, insbesondere von duroplastischen Harzen, als Komponente (a) Anwendung.

Beispiele für solche duroplastischen Harze sind Phenolharze, Polyurethane, ungesättigte Polyesterharze und Epoxidharze.

Vorzugsweise wird im erfindungsgemäßen Verfahren ein Epoxidharz oder ein Epoxidharzgemisch als Komponente (a) eingesetzt.

Als Komponente (a) können die in der Epoxidharztechnik üblichen Epoxidharze eingesetzt werden. Beispiele für Epoxidharze sind:

I) Polyglycidyl- und Poly-( $\beta$ -methylglycidyl)-ester, erhältlich durch Umsetzung einer Verbindung mit mindestens zwei Carboxylgruppen im Molekül und Epichlorhydrin bzw.  $\beta$ -Methylepichlorhydrin. Die Umsetzung erfolgt zweckmäßig in der Gegenwart von Basen. Alternativ können solche Epoxidverbindungen auch durch Veresterung mit Allylhalogeniden und anschließende Oxidation hergestellt werden.

Als Verbindung mit mindestens zwei Carboxylgruppen im Molekül können aliphatische Polycarbonsäuren verwendet werden. Beispiele für solche Polycarbonsäuren sind Oxalsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure oder dimerisierte bzw. trimerisierte Linolsäure.

Es können aber auch cycloaliphatische Polycarbonsäuren eingesetzt werden, wie beispielsweise Tetrahydrophthalsäure, 4-Methyltetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure oder 4-Methylhexahydrophthalsäure.

Weiterhin können aromatische Polycarbonsäuren Verwendung finden, wie beispielsweise Phthalsäure, Isophthalsäure oder Terephthalsäure.

II) Polyglycidyl-oder Poly-( $\beta$ -methylglycidyl)-ether, erhältlich durch Umsetzung einer Verbindung mit mindestens zwei freien alkoholischen Hydroxygruppen und/oder phenolischen Hydroxygruppen mit Epichlorhydrin oder  $\beta$ -Methylepichlorhydrin unter alkalischen Bedingungen oder in Anwesenheit eines sauren Katalysators mit anschliessender Alkalisierung.

Die Glycidylether dieses Typs leiten sich beispielsweise von acyclischen Alkoholen ab, z.B. von Ethylen glykol, Diethylen glykol oder höheren Poly-(oxyethylen)-glykolen, Propan-1,2-diol oder Poly-(oxypropylen)-glykolen, Propan-1,3-diol, Butan-1,4-diol, Poly-(oxytetramethylen)-glykolen, Pentan-1,5-diol, Hexan-1,6-diol, Hexan-2,4,6-triol, Glycerin, 1,1,1-Tri methylolpropan, Pentaerythrit, Sorbit, sowie von Polyepichlorhydrinen.

Weitere Glycidylether dieses Typs leiten sich ab von cycloaliphatischen Alkoholen, wie 1,4-Cyclohexandimethanol, Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-methan oder 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan, oder von Alkoholen, die aromatische Gruppen und/oder weitere funktionelle Gruppen enthalten, wie N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-anilin oder p,p'-Bis-(2-hydroxyethylamino)-diphenylmethan.

Die Glycidylether können auch auf einkernigen Phenolen, wie beispielsweise Resorcin oder Hydrochinon, oder auf mehrkernigen Phenolen, wie beispielsweise Bis-(4-hydroxyphenyl)-methan, 4,4'-Dihydroxybiphenyl, Bis-(4-hydroxyphenyl)-sulfon, 1,1,2,2-Tetrakis-(4-hydroxyphenyl)-ethan, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan oder 3,3,3',3'-Tetramethyl-5,5',6,6'-tetrahydroxy-1,1'-spirobisindan basieren.

Weitere geeignete Hydroxyverbindungen zur Herstellung von Glycidylethern sind Novolake, erhältlich durch Kondensation von Aldehyden, wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Chloral oder Furfuraldehyd, mit Phenolen oder Bisphenolen, die unsubstituiert oder mit Chloratomen oder C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>-Alkylgruppen substituiert sind, wie beispielsweise Phenol, 4-Chlorphenol, 2-Methylphenol oder 4-tert.-Butylphenol.

III) Poly-(N-glycidyl)-verbindungen, erhältlich durch Dehydrochlorierung der Reaktionsprodukte von Epichlorhydrin mit Aminen, die mindestens zwei Aminwasserstoffatome enthalten. Bei diesen Aminen handelt es sich zum Beispiel um Anilin, n-Butylamin, Bis(4-aminophenyl)-methan, m-Xylylendiamin oder Bis-(4-methylaminophenyl)-methan.

Zu den Poly-(N-glycidyl)-verbindungen zählen aber auch Triglycidylisocyanurat, N,N'-Dglycidylderivate von Cycloalkylenharnstoffen, wie Ethylenharnstoff oder 1,3-Propylen-harnstoff, und Diglycidylderivate von Hydantoinen, wie von 5,5-Dimethylhydantoin.

IV) Poly-(S-glycidyl)-verbindungen, beispielsweise Di-S-glycidylderivate, die sich von Dithiolen, wie beispielsweise Ethan-1,2-dithiol oder Bis-(4-mercaptomethylphenyl)-ether, ableiten.

V) Cycloaliphatische Epoxidharze, wie beispielsweise Bis-(2,3-epoxycyclopentyl)-ether, 2,3-Epoxycyclopentylglycidylether, 1,2-Bis-(2,3-epoxycycloentyloxy)-ethan oder 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3',4'-epoxycyclohexancarboxylat.

Es lassen sich aber auch Epoxidharze verwenden, bei denen die 1,2-Epoxidgruppen an unterschiedliche Heteroatome bzw. funktionelle Gruppen gebunden sind; zu diesen Verbindungen zählen beispielsweise das N,N,O-Triglycidylderivat des 4-Aminophenols, der Glycidylether-glycidylester der Salicylsäure, N-Glycidyl-N'-(2-glycidyloxypropyl)-5,5-dimethylhydantoin oder 2-Glycidyloxy-1,3-bis-(5,5-dimethyl-1-glycidylhydantoin-3-yl)-propan.

Als Komponente (b) können im erfindungsgemäßen Verfahren im Prinzip alle in Epoxidharzen unlöslichen Verbindungen eingesetzt werden, die die geforderte hohe spezifische Oberfläche aufweisen.

- 7 -

Solche Verbindungen sind dem Fachmann bekannt; es können beispielsweise Adsorptionsmittel, wie Zeolithe, Tone (z.B. Bentonit), Aerosil, Glimmer, aber auch anorganische oder organische Pigmente verwendet werden.

Vorzugsweise ist Komponente (b) ein Harnstoff-Formaldehyd- oder Melamin-Formaldehyd-Kondensationspolymer.

Besonders bevorzugt sind Harnstoff/ Formaldehyd-Kondensationspolymere. Solche organischen Weißpigmente sind zum Beispiel unter der Bezeichnung Pergopak® im Handel erhältlich.

Vorzugsweise ist die spezifische Oberfläche der als Komponente (b) verwendbaren Substanzen  $> 5 \text{ m}^2/\text{g}$ , besonders bevorzugt  $> 10 \text{ m}^2/\text{g}$  und insbesondere bevorzugt  $> 15 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Methoden zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche sind dem Fachmann allgemein bekannt. Die spezifische Oberfläche kann beispielsweise mit einer modifizierten BET-Adsorption von Stickstoff nach der Methode von Haul und Dümbgen (Chem.-Ing.-Techn. 35, 586 (1963)) bestimmt werden.

Die Menge der Komponente (b) in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen beträgt vorzugsweise 0,1-15 Gew.-%, besonders bevorzugt 1-10 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 3-7 Gew.-%, bezogen auf die Menge der Komponente (a).

Vorzugsweise werden für das erfindungsgemäße Verfahren die aus dem US-Patent 5,294,683 bekannten festen Lösungen als Komponente (a) mit Harnstoff-Formaldehyd- oder Melamin-Formaldehyd-Kondensationspolymeren als Komponente (b) kombiniert.

Einen weiteren Erfindungsgegenstand bildet daher ein Granulat hergestellt aus einer Zusammensetzung enthaltend

(A) ein Epoxidharzgemisch aus mindestens einer bei Raumtemperatur festen Polyglycidylverbindung und mindestens 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge aller Polyglycidylverbindungen, mindestens einer bei Raumtemperatur flüssigen Polyglycidyl -

verbindung, wobei mindestens ein Teil der festen Polyglycidylverbindungen als feste Mischphase vorliegt und die feste Mischphase im wesentlichen die Gesamtmenge der flüssigen Polyglycidylverbindungen als zusätzliche Komponente enthält; (B) bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf die Menge der Komponente A, eines festen kolloidalen Kondensationspolymeren aus Harnstoff oder Melamin und Formaldehyd mit einer spezifischen Oberfläche > 3 m<sup>2</sup>/g.

Die Verwendung im Sprühgranulationsverfahren setzt voraus, daß die Zusammensetzung aus (A) und (B) in flüssiger Form vorliegt. Falls Komponente (A) in Form einer festen Lösung vorliegt, hergestellt nach dem im US-Patent 5,294,683 beschriebenen Verfahren, muß die Substanz vor dem Versprühen geschmolzen oder in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst werden. Hierbei können sowohl inerte Lösungsmittel, wie z. B. Aceton, 2-Butanon oder Ethanol, als auch reaktive Lösungsmittel, wie beispielsweise Epichlorhydrin, Verwendung finden.

Es ist jedoch auch möglich, die Komponente (A) in Form eines physikalischen Gemisches der beiden Polyglycidylverbindungen einzusetzen.

Als feste Polyglycidylverbindung enthält die Komponente (A) vorzugsweise einen Diglycidylester oder einen Diglycidylether.

Besonders bevorzugt ist Terephthalsäure diglycidylester, als feste Polyglycidylverbindung in der Komponente (A).

Als flüssige Polyglycidylverbindung enthält die Komponente (A) vorzugsweise einen Polyglycidylester oder Polyglycidylether mit mindestens drei Glycidylgruppen pro Molekül.

Besonders bevorzugte flüssige Polyglycidylverbindungen als Bestandteile der Komponente (A) sind Trimellitsäuretriglycidylester, Trimesinsäuretriglycidylester und Pyromellitsäuretetraglycidylester.

Die festen kolloidalen Kondensationspolymeren aus Harnstoff oder Melamin und Formaldehyd gemäß Komponente (B) der erfindungsgemäß Zusammensetzungen und deren Herstellung sind in Makromol. Chem. 120, 68 (1968) und Makromol. Chem. 149, 1 (1971) beschrieben.

- 9 -

Das erfindungsgemäße Verfahren ist allgemein zur Herstellung von pulverförmigen Handelsformen geeignet, insbesondere von wachsartigen bzw. kohäsiven Stoffen, die für Applikationen vorgesehen sind, bei denen die freifließende Charakteristik, Staubarmut oder eine verbesserte Dispergierbarkeit von Bedeutung sind.

Der Begriff "staubarm" charakterisiert im Rahmen dieser Erfindung Substanzen bzw. Substanzgemische, worin der Anteil der Partikel mit einem Partikeldurchmesser <200 µm weniger als 2 Vol.-% beträgt.

Ein wesentlicher Vorteil der Sprühgranulation ist der optimale Wärmetransfer im Fließbett, wodurch Fadenbildungen bzw. Verklebungen bei den Partikeln verhindert werden.

Die Produktausbeuten sind sehr hoch, insbesondere beim kontinuierlichen Verfahren. Ein weiterer Vorteil liegt darin, daß gegebenenfalls in den Ausgangsprodukten enthaltene Lösungsmittel bei der Sprühgranulation entfernt werden.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren kann aus ursprünglich wachsartigem und kohäsivem Material ein freifließendes, staubarmes Granulat mit einstellbarer Partikelgröße und enger Partikelgrößenverteilung hergestellt werden, das sich durch eine hohe Lagerstabilität und verbesserte Dispergierbarkeit in Formulierungen auszeichnet.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Granulate eignen sich als Vernetzungsmittel für Substanzen, die epoxidreaktive funktionelle Gruppen aufweisen, z.B. Hydroxyl-, Thiol-, Amino-, Amid- oder insbesondere Carboxylgruppen. Weitere Beispiele geeigneter funktioneller Gruppen sind in *Lee/Neville, "Handbook of Epoxy Resins"*, MacGraw-Hill, Inc. 1967, Appendix 5-1 beschrieben. Bei manchen funktionellen Gruppen kann der Zusatz eines Katalysators zweckmäßig sein. Gemische dieser Art können im allgemeinen bei Temperaturen zwischen 100 und 250 °C ausgehärtet werden und sind vielseitig einsetzbar, z.B. als Lacke, Schmelzklebstoffe, Gießharze oder Pressmassen. Bevorzugt ist die Verwendung als Vernetzungsmittel für solche epoxidreaktiven Substanzen, die bei Raumtemperatur oder mäßig erhöhter Temperatur fest sind.

Ein besonders bevorzugtes Anwendungsgebiet der erfindungsgemäßen Granulate sind Pulverlackapplikationen.

- 10 -

Vorzugsweise basieren diese Pulverlacke auf in dieser Technologie üblicherweise verwendeten Polyestern mit endständigen Carboxylgruppen. Die Polyester weisen vorzugsweise eine Säurezahl von 10 bis 100 und ein mittleres Molekulargewicht (Gewichtsmittel) von 500 bis 10000, insbesondere bis 2000, auf. Solche Polyester sind zweckmäßig bei Raumtemperatur fest und besitzen eine Glasübergangstemperatur von 35 bis 120 °C, vorzugsweise von 40 bis 80 °C. Geeignete Polyester sind beispielsweise aus dem US-Patent 3,397,254 bekannt.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand ist daher eine Pulverlackzusammensetzung enthaltend einen carboxylgruppenhaltigen Polyester und ein nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestelltes Granulat.

Beispiele:

In den nachfolgenden Beispielen werden die folgenden Substanzen eingesetzt:

- Epoxidharz 1: feste Lösung aus 75 Gew.-% Terephthalsäurediglycidylester und 25 Gew.-% Trimellitsäuretriglycidylester, hergestellt gemäß US-Patent 5,294,683;
- Pergopak® M2: Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukt mit durchschnittlich 0,6 % reaktiven Methyolgruppen und einer spezifischen Oberfläche von  $20 \pm 3 \text{ m}^2/\text{g}$  (bestimmt nach der BET-Methode), Wassergehalt ca. 30 Gew.-%;
- Pergopak® HP: Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukt mit durchschnittlich 0,6 % reaktiven Methyolgruppen und einer spezifischen Oberfläche von  $20 \pm 3 \text{ m}^2/\text{g}$  (bestimmt nach der BET-Methode), Wassergehalt ca. 70 Gew.-%;
- Aerosil® 200: hochdisperse Kieselsäure
- Alftalat® 9952: carboxyl-terminierter Polyester (Fa. Hoechst)
- Acryliron®: Verlaufsmittel auf Basis eines acrylierten Polyacrylats (Fa. Protex)
- Katalysator 1: Konzentrat eines Tetraalkylammoniumbromidsalzes

- 11 -

Beispiel 1:

33,3 kg Epoxidharz 1 werden bei 55 °C unter Rühren in 66,7 kg Aceton gelöst. Zu der klaren Lösung werden 3,33 kg Pergopak® M2 und 0,33 kg Aerosil® 200 hinzugegeben, wobei sich eine feinteilige homogene Suspension bildet.

Aus der so hergestellten Suspension wird in einer GPCG-3-Anlage (Glatt GmbH, Binzen, Deutschland) mittels diskontinuierlicher Sprühgranulation ein Granulat hergestellt. Die Prozeßparameter sind in Tabelle 1 angegeben.

Beispiele 2 und-3:

Analog zu Beispiel 1 werden verschiedene Mengen Epoxidharz 1 und Pergopak in Aceton suspendiert. Mittels diskontinuierlicher Sprühgranulation werden aus diesen Suspensionen Granulate hergestellt, die aus freifließenden, staubarmen Partikeln mit einem mittleren Partikeldurchmesser  $d_{50}$  von ca. 300 µm bestehen. Bei längerer Prozeßdauer wird eine Verschiebung des Maximums der Partikelgrößenverteilung zu höheren Werten beobachtet. Die Zusammensetzungen und die Prozeßparameter sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1:

Beispiel	Zusammensetzung	$T_{air, in}$ [°C]	$T_{prod}$ [°C]	$p_{atom}$ [bar]	$r_{spray}$ [g/min]
1	66,7 kg Aceton 33,3 kg Epoxidharz 1 3,33 kg Pergopak® M2 0,33 kg Aerosil® 200	70-55	52-44	2,5	10-17
2	60,0 kg Aceton 40,0 kg Epoxidharz 1 4,0 kg Pergopak® M2	65-75	57-45	2,5	18-28
3	60,0 kg Aceton 40,0 kg Epoxidharz 1 2,0 kg Pergopak® M2	65-80	48-38	2,5	14

$T_{air, in}$ : Zulufttemperatur

$T_{prod}$ : Produkttemperatur

$p_{atom}$ : Sprühdruck

$r_{spray}$ : Sprührate

Beispiele 4 und 5:

33 g Epoxidharz 1 werden bei 75 °C unter Rühren in 67 g Epichlorhydrin gelöst. Zu der klaren Lösung werden 1,65 g Pergopak® M2 (Beispiel 4) bzw. Pergopak® HP (Beispiel 5) hinzugegeben, wobei sich eine feinteilige homogene Suspension bildet.

Aus der so hergestellten Suspension wird in einer GPCG-3-Anlage (Glatt GmbH, Binzen) mittels diskontinuierlicher Sprühgranulation ein Granulat hergestellt. Die Prozeßparameter sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2:

Beispiel	Zusammensetzung	T <sub>air, in</sub> [°C]	T <sub>prod</sub> [°C]	p <sub>atom</sub> [bar]	r <sub>spray</sub> [g/min]
4	66 g Epichlorhydrin 33 g Epoxidharz 1 1,65 g Pergopak® M2	86-74	73-44	2,5	5-17
5	66 g Epichlorhydrin 33 g Epoxidharz 1 1,65 g Pergopak® HP	92-65	71-44	2,5	6-10

T<sub>air, in</sub>: ZulufttemperaturT<sub>prod</sub>: Produkttemperaturp<sub>atom</sub>: Sprühdruckr<sub>spray</sub>: SprührateBeispiel 6:

15 kg Epoxidharz 1 werden bei 140 °C aufgeschmolzen. Unter Rühren (Propellerrührer) werden 0,75 kg Pergopak® HP zugegeben; die resultierende Schmelzsuspension wird anschließend mit einem Hochgeschwindigkeitsrührer (Ultra-Turrax) homogenisiert. Dieser Präparationsschritt ist erforderlich, um Verstopfungen der Düse durch größere Pergopak-Agglomerate zu verhindern.

Die so erhaltene niedrigviskose Schmelzsuspension (Viskosität: ca. 100-200 mPa · s) wird mit Hilfe einer Peristaltikpumpe der Sprühdüse zugeführt, wobei die Schlauchleitungen elektrisch beheizt werden.

In einer GPCG 15 Fließbettanlage (Glatt GmbH Binzen) wird aus der Schmelze mittels diskontinuierlicher Sprühgranulation ein Granulat hergestellt. Die Sprühanordnung ist eine sogenannte "top spray"-Ausführung, d.h. mit Sprührichtung von oben nach unten gegen den Zuluftstrom unter Verwendung einer Zweistoffdüse der Fa. Schlick mit einem Lochdurchmesser von 2,2 mm. Die relevanten Prozeßparameter sind in Tabelle 3

angegeben. Die erzeugten Granulate sind staubarm und freifließend und zeichnen sich durch einen lockeren Partikelaufbau aus, der die Dispergierbarkeit bei der Herstellung von Pulverlacken erleichtert.

Beispiele 7-11:

30 kg Epoxidharz 1 werden in einem flüssigthermostatisierten Heizkessel aufgeschmolzen (Temperatur des Heizmediums ca. 150 °C). Nach Abkühlung der Schmelze auf 100 °C werden 1,5 kg Pergopak® HP (Beispiel 7) bzw. Pergopak® M2 (Beispiele 8-11) unter Rühren (Turborührer) zugegeben und suspendiert.

Zur Förderung der Schmelzsuspension in hohen Sprühraten (10-49 kg/h) wird eine Zahnradpumpe (Netsch Mono Pumpe) eingesetzt. In einer AGT 400 Fließbettanlage (Glatt Ingenieurtechnik GmbH, Weimar, Deutschland) wird aus der Schmelze mittels kontinuierlicher Sprühgranulation ein Granulat hergestellt. Sprührichtung ist von unten nach oben (in Zulufrichtung) unter Verwendung einer Zweistoffdüse der Fa. Glatt mit einem Lochdurchmesser von 5 mm. Sämtliche Komponenten der Schmelzezuleitung werden elektrisch beheizt. Das granulierte Produkt wird durch einen zentral angeordneten, einfachen Gegenstromsichter kontinuierlich aus dem Produktbehälter entfernt. Die Klassierluftmenge beträgt 90-140 m<sup>3</sup>/h. Die relevanten Prozeßparameter sind in Tabelle 3 angegeben.

Beispiel 12:

Eine Schmelze von Epoxidharz 1 und eine wäßrige Suspension von Pergopak® M2 (15 Gew.-% Feststoff) werden getrennt einer Zweistoffdüse mit kurzer Mischstrecke zugeführt. Nach einer relativ kurzen Mischdauer (ca. 10 s Verweilzeit) wird das Gemisch als Mehrphasensystem versprührt.

Tabelle 3:

Beispiel	Prozeß-Typ	$T_{air, in}$ [°C]	$T_{prod}$ [°C]	$F_{air}$ [m³/h]	$p_{atom}$ [bar]	$r_{spray}$ [g/min]	y [%]
6	batch	40	40	400	4,0	6,4	98
			40				
7	kontinuierlich	42	38	1051	2,0	25-49	98,6
		33	44	1208			
8	kontinuierlich	38	32	958	2,0	10-42	96,0
		43	44	1204			
9	kontinuierlich	43	40	1094	2,0	21-26	95
		40	45	1251			
10	kontinuierlich	30	36	1000	3,0	25	97,0
			30	1010			
11	kontinuierlich	29	37	1139	3,0	34	97,0
		29	37	1137			
12	kontinuierlich	46	24	1063	3,0	23 (melt)	
		52	36	1184		13 (slurry)	

$T_{air, in}$ : Zulufttemperatur  
 $T_{prod}$ : Produkttemperatur  
 $F_{air}$ : Zuluftmenge  
 $p_{atom}$ : Sprühdruck  
 $r_{spray}$ : Sprührate  
y: Ausbeute

Applikationsbeispiele:

Die in den Beispielen 9 (Granulat 1, mittlere Korngröße 2 mm) und 10 (Granulat 2, mittlere Korngröße 1 mm) hergestellten Granulate werden mit den in Tabelle 4 angegebenen Substanzen vermischt und bei 90 °C in einem Zweischneckenextruder (Prism TSE 16 PC) homogenisiert. Das abgekühlte Extrudat wird zu einer mittleren Partikelgröße von ca. 40 µm gemahlen (Ultrazentrifugalmühle Retsch ZSM 1000). Teilchen mit Partikelgrößen > 100 µm werden abgesiebt. Die nach ISO 8130 gemessenen Gelierzeiten der Pulverlacke sind in Tabelle 4 angegeben.

Der Pulverlack wird elektrostatisch auf Prüfbleche (chromatiertes Aluminium) aufgesprührt und 15 min bei 200 °C eingebrannt. Die Eigenschaften der so hergestellten Beschichtungen sind in Tabelle 4 aufgeführt (Beispiele I und II).

In den Vergleichsbeispielen III und IV werden Flakes von reinem Epoxidharz 1 (Härter 3, mittlere Korngröße 8 mm) bzw. ein aus diesen Flakes mittels Kryo-Vermahlung hergestelltes Pulver (Härter 4, mittlere Korngröße 3 mm) als Pulverlackhärter verwendet. Die Resultate zeigen, daß die Pulverlacke mit den erfindungsgemäßen Granulaten

Beschichtungen mit vergleichbaren Eigenschaften liefern, jedoch eine wesentlich höhere Lagerstabilität aufweisen.

Tabelle 4:

Beispiel	I	II	III	IV
Granulat 1 [g]	4,55			
Granulat 2 [g]		4,53		
Härter 3 [g]			4,21	
Härter 4 [g]				4,21
Alftalat® 9952 [g]	59,41	59,43	59,76	59,76
Benzoin [g]	0,20	0,20	0,20	0,20
Acrylron® [g]	1,50	1,50	1,50	1,50
Katalysator 1 [g]	1,0	1,0	1,0	1,0
TiO <sub>2</sub> (Cronos 2160) [g]	33,33	33,33	33,33	33,33
<b>Eigenschaften des ungehärteten Pulverlacks:</b>				
Gelierzeit bei 180 °C [s]	200	185	180	205
Pulverqualität <sup>1)</sup> nach 3 Tagen Lagerung	8	8	8	6
nach 7 Tagen Lagerung	8	8	7	5
nach 14 Tagen Lagerung	8	8	7	7
nach 21 Tagen Lagerung	8	7	6	5
nach 28 Tagen Lagerung		8	7	5
<b>Eigenschaften des gehärteten Pulverlacks:</b>				
Schichtdicke [µm]	67	65	56	60
Schlagverformung, rückseitig [kg·cm]	160	160	160	160
Glanz unter einem Winkel von 20° [%]	86	85	88	89
Glanz unter einem Winkel von 60° [%]	94	94	95	95

<sup>1)</sup> Pulverqualität: Maß für die Resistenz des Pulvers gegen das Zusammenbacken ("caking resistance"); wird bestimmt nach Lagerung bei 40 °C und visuell mit Noten von 1 bis 10 bewertet, dabei bedeuten 10 = unverändert, 0 = verklumpt; Formulierungen mit Noten >5 sind applizierbar

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung eines rieselfähigen Granulats mittels Sprühgranulation, dadurch gekennzeichnet, daß als Ausgangsstoff eine Formulierung in flüssiger Form enthaltend
  - (a) einen Stoff oder ein Stoffgemisch, welches bei Raumtemperatur als wachsartiger oder kohäsiver Feststoff vorliegt, und
  - (b) bis zu 20 Gew-%, bezogen auf die Menge der Komponente (a), einer in der Komponente (a) unlöslichen Substanz mit einer spezifischen Oberfläche > 3 m<sup>2</sup>/g verwendet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Sprühgranulation als Wirbelschichtverfahren durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Sprühgranulation als kontinuierliches Verfahren durchgeführt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Sprühgranulation als kontinuierliches Verfahren mit sichtendem Austrag durchgeführt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die flüssige Formulierung eine Suspension der Komponente (b) in einer Schmelze oder einer Lösung der Komponente (a) ist.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Produkteintrag über Zweistoffdüsen, Dreistoffdüsen oder höhere Mehrstoffdüsen erfolgt.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente (a) ein Epoxidharz oder ein Epoxidharzgemisch ist.
8. Granulat hergestellt nach dem Verfahren gemäß Anspruch 1.
9. Granulat nach Anspruch 8, hergestellt aus einer Zusammensetzung enthaltend
  - (A) ein Epoxidharzgemisch aus mindestens einer bei Raumtemperatur festen

Polyglycidylverbindung und mindestens 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge aller Polyglycidylverbindungen, mindestens einer bei Raumtemperatur flüssigen Polyglycidylverbindung, wobei mindestens ein Teil der festen Polyglycidylverbindungen als feste Mischphase vorliegt und die feste Mischphase im wesentlichen die Gesamtmenge der flüssigen Polyglycidylverbindungen als zusätzliche Komponente enthält;

(B) bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf die Menge der Komponente A, eines festen kolloidalen Kondensationspolymeren aus Harnstoff oder Melamin und Formaldehyd mit einer spezifischen Oberfläche  $> 3 \text{ m}^2/\text{g}$ .

10. Granulat nach Anspruch 9, worin die Komponente (A) einen Diglycidylester oder einen Diglycidylether als feste Polyglycidylverbindung enthält.
11. Granulat nach Anspruch 9, worin die Komponente (A) Terephthalsäure diglycidylester, als feste Polyglycidylverbindung enthält.
12. Granulat nach Anspruch 9, worin die Komponente (A) einen Polyglycidylester oder Polyglycidylether mit mindestens drei Glycidylgruppen pro Molekül als flüssige Polyglycidylverbindung enthält.
13. Granulat nach Anspruch 9, worin die Komponente (A) Trimellitsäure triglycidylester, Trimesinsäuretriglycidylester oder Pyromellitsäuretetraglycidylester als flüssige Polyglycidylverbindung enthält.
14. Granulat nach Anspruch 9, worin die Komponente (B) ein Harnstoff/ Formaldehyd-Kondensationspolymer ist.
15. Granulat nach Anspruch 9, worin die Komponente (B) eine spezifische Oberfläche von  $> 5 \text{ m}^2/\text{g}$  aufweist.
16. Granulat nach Anspruch 9, enthaltend 1-10 Gew.-% der Komponente B, bezogen auf die Menge der Komponente A.

- 18 -

17. Verwendung eines nach dem Verfahren gemäß Anspruch 7 hergestellten Granulats als Vernetzungsmittel für Substanzen, die epoxidreaktive funktionelle Gruppen aufweisen.
18. Pulverlackzusammensetzung enthaltend einen carboxylgruppenhaltigen Polyester und ein nach dem Verfahren gemäß Anspruch 7 hergestelltes Granulat.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/EP 99/04861

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER<sup>6</sup>:

IPC6 C08J 3/12, C08L 63/00, C09D 167/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC6 C08J, C08L, C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3879855 A (DIETER WEISER ET AL) 29 April 1975 (29.04.75) --	1-18
A	US 5294683 A (JACQUES-ALAIN COTTING ET AL) 15 March 1994 (15.03.94) --	1-18
A	US 5525685 A (ALFRED RENNER ET AL) 11 June 1996 (11.06.96) -- -----	1-18

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

- “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- “E” earlier document but published on or after the international filing date
- “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
25 October 1999 (25.10.99)

Date of mailing of the international search report  
17 December 1999 (17.12.99)

Name and mailing address of the ISA/  
Facsimile No. European Patent Office

Authorized officer  
Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP 99/04861

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 3879855 A	29/04/75	AU 476972 B AU 6372673 A BE 809134 A BR 7310174 D CH 579624 A CS 190416 B DD 108317 A DE 2263968 A,B,C DK 138548 B,C ES 421915 A FR 2212401 A,B GB 1449283 A IT 1000383 B JP 1170446 C JP 49099526 A JP 57053383 B NL 7317620 A		07/10/76 19/06/75 27/06/74 00/00/00 15/09/76 31/05/79 12/09/74 11/07/74 25/09/78 01/04/76 26/07/74 15/09/76 30/03/76 17/10/83 20/09/74 12/11/82 02/07/74
US 5294683 A	15/03/94	AT 173280 T CA 2079657 A CN 1038686 B CN 1070925 A DE 59209554 D EP 0536085 A,B ES 2125255 T IL 103309 A JP 5295238 A NO 304433 B US 5457168 A		15/11/98 04/04/93 10/06/98 14/04/93 00/00/00 07/04/93 01/03/99 16/10/96 09/11/93 14/12/98 10/10/95
US 5525685 A	11/06/96	AT 147774 T CA 2043732 A DE 59108479 D EP 0462053 A,B ES 2098336 T JP 4227950 A		15/02/97 06/12/91 00/00/00 18/12/91 01/05/97 18/08/92

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/04861

## A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

**IPC6: C08J 3/12, C08L 63/00, C09D 167/00**

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

**IPC6: C08J, C08L, C09D**

Recherte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 3879855 A (DIETER WEISER ET AL), 29 April 1975 (29.04.75) --	1-18
A	US 5294683 A (JACQUES-ALAIN COTTING ET AL), 15 März 1994 (15.03.94) --	1-18
A	US 5525685 A (ALFRED RENNER ET AL), 11 Juni 1996 (11.06.96) -----	1-18

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen.

Siehe Anhang Patentfamilie.

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T"

Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X"

Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y"

Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&"

Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

25 Oktober 1999

17.12.1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL-2280 HV Rijswijk  
Tel(+31-70)340-2040, Tx 31 651 epo nl  
Fax(+31-70)340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

JACK HEDLUND

Telefonnr.

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/04861

Im Recherchenbericht angefundenes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US	3879855	A	29/04/75	AU 476972 B AU 6372673 A BE 809134 A BR 7310174 D CH 579624 A CS 190416 B DD 108317 A DE 2263968 A,B,C DK 138548 B,C ES 421915 A FR 2212401 A,B GB 1449283 A IT 1000383 B JP 1170446 C JP 49099526 A JP 57053383 B NL 7317620 A
				07/10/76 19/06/75 27/06/74 00/00/00 15/09/76 31/05/79 12/09/74 11/07/74 25/09/78 01/04/76 26/07/74 15/09/76 30/03/76 17/10/83 20/09/74 12/11/82 02/07/74
-----				
US	5294683	A	15/03/94	AT 173280 T CA 2079657 A CN 1038686 B CN 1070925 A DE 59209554 D EP 0536085 A,B ES 2125255 T IL 103309 A JP 5295238 A NO 304433 B US 5457168 A
				15/11/98 04/04/93 10/06/98 14/04/93 00/00/00 07/04/93 01/03/99 16/10/96 09/11/93 14/12/98 10/10/95
-----				
US	5525685	A	11/06/96	AT 147774 T CA 2043732 A DE 59108479 D EP 0462053 A,B ES 2098336 T JP 4227950 A
				15/02/97 06/12/91 00/00/00 18/12/91 01/05/97 18/08/92
-----				